Zur Kenntniss

der

SÄUREAMIDE.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Königlichen Bayerischen Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Carl Enoch

aus

Hamburg.

Hamburg.
Druck von H. Carly.

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0052

Seiner geliebten Mutter

und

dem Andenken seines theuren Vaters

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Dr. E. Fischer in Würzburg ausgeführt unter specieller Leitung des Herrn Privatdocent Dr. J. Tafel, für dessen freundliche Hülfe und Unterstützung ich demselben hier meinen besten Dank ausspreche.

EINLEITUNG.

Die Säureamide werden ziemlich allgemein aufgefasst als Säuren in denen die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt ist, in denen also die für dieselben charakteristische Gruppe — $CO—NH_2$ vorhanden ist. Diese Auffassung wird gerechtfertigt durch eine Reihe von glatten Bildungsweisen, bei denen die Amidogruppe durch Ammoniak, unter einfacher Wasser, Salzsäure- oder Alkohol-Abspaltung in die Säure eingeführt wird. Wird z. B. ein Säurechlorid mit Ammoniak behandelt, so tritt unter Salzsäurebildung die Amidogruppe an Stelle des Chlor in das Säurechlorid ein.

$$R—COCl+HNH_2=R—CONH_2+HCl.$$

In die Säureamide können nun Metalle für Wasserstoff eingeführt werden, welche man, da hierbei keine Umlagerung stattfindet, in direkter Bindung mit Stickstoff annehmen muss. Durch Behandlung mit Jodalkyl sollte das Metall durch Alkyl ersetzt werden, und man müsste so zu den schon bekannten alkylirten Säureamiden gelangen, welche durch Einwirkung von alkylirtem Ammoniak auf Säurechlorid dargestellt werden.

Dies ist jedoch, wie längst bekannt, nicht der Fall. Bisher war aber nicht aufgeklärt, welche Produkte in der That bei dieser Reaktion entstehen. Herr Dr. J. Tafel hat zuerst bei der Behandlung des Benzamidsilbers

mit Jodaethyl die Entstehung eines fassbaren Produktes beobachtet, und habe ich auf seine freundliche Veranlassung eine nähere Untersuchung dieser Reaktion unternommen.

Auf einfache Weise kann man durch Fällung einer Lösung von Benzamid mit Silbernitrat und Natronlauge, Silberbenzamid erhalten. Dies liefert bei der Behandlung mit Jodaethyl den Imidoaether der Benzoesäure, welchen Pinner[1]) durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf Benzonitril erhalten hat. Ihm kommt erwiesenermaassen die Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C - OC_2H_5 \\ \| \\ NH \end{array}$$

zu.

Geht man nun von diesen Gesichtspunkten aus, so kann man leicht Rückschlüsse auf die Constitution des Benzamid machen. Die Bildung des Körpers $C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NH \end{array}$ aus Silberbenzamid durch den einfachen, schon in der Kälte verlaufenden Austausch des Silbers gegen die Alkylgruppe schreibt dem Silberbenzamid jedenfalls die Constitution:

$$C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup OAg \\ \diagdown NH \end{array}$$

zu.

Nun entsteht das Silberbenzamid aus dem freien Benzamid ebenfalls in einfacher Reaktion, durch Ersetzung eines Wasserstoff gegen Silber, und, wenn man nicht eine Umlagerung zugeben will, so muss man in dem Benzamid eine Hydroxyl- und eine Imid-Gruppe annehmen:

---

[1]) Berichte XVI, 1654.

$$C_6H_5C\begin{cases}OH\\NH\end{cases}$$

Betrachtet man die Bildungs- und Zersetzungs-Weisen der Amide genauer, so kann man sie ganz leicht mit der Imidoform in Einklang bringen. Z. B. die Entstehung des Benzamid aus dem Benzonitril durch Wasseraddition kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit formulirt werden:

$$C_6H_5CN+HOH=C_6H_5C\begin{cases}OH\\NH,\end{cases} \text{ wie}$$

$$C_6H_5CN+H_2O=C_6H_5C\begin{cases}O\\NH_2\end{cases}$$

Eine zweite Entstehungsweise aus Benzoylchlorid mit Ammoniak spricht zwar mehr für letztere Formel.

$$C_6H_5COCl+NH_3=C_6H_5CONH_2+HCl.$$

Jedenfalls kann die Möglichkeit der Bildung eines Körpers: $C_6H_5C\begin{cases}OH\\NH\end{cases}$ nicht bezweifelt werden.

Umgekehrt versuchte ich nun, vom Benzamidsilber durch Rückwärtssubstitution des Silbers eventuell zu einem Isomeren des Benzamid zu gelangen, und so die Frage nach der Constitution des Letzteren zu entscheiden.

Ganz trockenes Silbersalz, das in Aether suspendirt wurde, behandelte ich mit unzureichenden Mengen trockenem Salzsäuregas oder Schwefelwasserstoff. Ich erhielt jedoch jedesmal, ohne Beobachtung eines Zwischenproduktes, sofort chemisch reines Benzamid. Dieses Resultat spricht in der That für die Formel

$$C_6H_5C\begin{cases}OH\\NH.\end{cases}$$

Jedoch scheint mir das bis jetzt vorliegende Versuchsmaterial mit negativen Resultaten nicht genügend, ein endgültiges Urtheil zu bilden.

Ich habe im ferneren versucht, in wieweit die Reaktion der Bildung von Imidoaethern auf eben angegebene Weise Giltigkeit hat, und fand dieselbe bei den aromatischen Säuren leicht durchführbar.

Untersucht wurden die Benzoesäure, Anissäure und m. Nitrobenzoesäure. Sodann ging ich auf die Fettreihe über, stiess hier aber auf Schwierigkeiten, indem sehr häufig die Silbersalze der Amide nicht erhalten werden konnten. So beim Acetamid, Phenylacetamid, Malonamid und Oxalamid. Bei der Chloressigsäure wurde ein Silbersalz erhalten, und durch Jodaethyl auch eine Einwirkung erzielt, der Imidoaether zersetzte sich aber bei seiner Bildung sofort in Säureester und Ammonsalz, so dass ich nur Letzteres erhielt.

In Folge dieser negativen Resultate versuchte ich eine Einwirkung von Jodaethyl auf die Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, oder Natrium-Verbindungen der Saureamide, doch auch ohne das gewünschte Ziel zu erreichen.

Die Imidoaether der Säuren sind im Allgemeinen leicht zersetzliche Körper, welche nur in Form ihrer Salze einige Beständigkeit zeigen. Aus den Salzen erhält man die freien Aether durch Behandlung mit Alkalien. Es wurden stets einige Salze, Doppelsalze und Derivate dargestellt, die weiter unten beschrieben werden sollen.

Bei den Versuchen über die Säureamide bin ich auf ein merkwürdiges Verhalten einiger Metallverbindungen derselben gekommen, welche mit Jod durch Addition neue, gut charakterisirte Körper geben. So lieferte das Acetamid-Quecksilber und Benzamid-Quecksilber mit Jod unter Aether behandelt, rothe Jodadditionsprodukte, welchen wahrscheinlich die Formeln:

$$(C_2H_3(NH)O)_2HgJ_2, \text{ und}$$

$$(C_7H_6(NH)O)_2HgJ_2$$

zukommen.

Kocht man das Benzamid-Quecksilberjod mit Alkohol, so wird dasselbe zersetzt unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung:

$$C_7H_5(NH)HgJ.$$

welcher in weissen Kristallen aus der Lösung sich ausscheidet. Ein ähnlicher Körper vom Acetamid-Quecksilberjod wurde nicht beobachtet.

Zuletzt wurde noch das Harnstoffsilber auf sein Verhalten gegen Jod untersucht, und konnte auch hier ein Körper erhalten werden von der Form:

$$CON_2H_2Ag_2J_2$$

Es ist dies eine gründliche, äusserst leicht zersetzliche und lichtempfindliche Verbindung, welche leicht Jodsilber abspaltet.

Experimenteller Theil.

Benzamidsilber.

Gleiche Moleküle Benzamid und Silbernitrat werden in warmem Wasser gelöst, und die berechnete Menge Natronlauge zugetropft. Es entsteht vorübergehend ein brauner Niederschlag, der sich bei kräftigem Umschütteln rasch in völlig weisses Benzamidsilber verwandelt, welches mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung:

$$C_7H_6NOAg$$

besitzt.

0,3040 gr. Substanz gaben 0,1437 gr. Ag.
0,2782 „ „ „ 0,1322 „ Ag.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Ag.	47,27	47,45	47,37 %.

Diese Silberverbindung bildet ein weisses, nicht deutlich kristallinisches Pulver, welches von kochendem Wasser zersetzt wird. Es kann jedoch trocken, ohne Veränderung zu erleiden auf 100° erwärmt werden.

Einwirkung von Jodaethyl auf Silberbenzamid.

Das völlig trockene und fein zerriebene Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodaethyl einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann mit viel trockenem Aether verdünnt und filtrirt. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz aetherischer Salzsäure ein kristallinischer Niederschlag von salzsaurem Benzimidoaethylaether, welcher nach einmaligem Lösen in Alkohol und Wiederfällen mit Aether vollkommen rein ist:

0,0983 gr. gaben 0,0765 AgCl.
0,1465 „ „ 9,9 ccm. N. bei 749 mm und 23°.

Gefunden:		Berechn. für $C_9H_{12}NOCl$,
HCl.	19,75	19,63 %
N.	7,43	7,55 %

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurde auf diese Weise innerhalb zwei Tagen 63 % des Silberbenzamides zersetzt, und 85 % der darauf berechneten Menge an Imidoaether erhalten. Dieser salzsaure Imidoaether wurde mit einem, nach der Methode Pinners[1]) aus Benzonitril und alkoholischer Salzsäure gewonnenen

[1]) Berichte XVI 353, 1654.

Präparate verglichen und vollkommen identisch damit gefunden. Er wurde ferner durch Einwirkung von Ammoniak in das Amidin übergeführt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Benzamidsilber.

Das scharf getrocknete Benzamidsilber wurde in über Natrium entwässertem Aether suspendirt und mit unzureichenden Mengen, sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Das aetherische Filtrat wurde im Vacuum verdunstet und hinterliess sofort chemisch reines Benzamid.

Anisamidsilber.

Von der Anissäure ausgehend verwandelte ich dieselbe durch Phosphorpentachlorid in das Anisylchlorid:

$$C_6H_4(OCH_3)COCl,$$

welches sofort in das Amid übergeführt wurde. Das Chlorid wird mit der doppelten Gewichtsmenge kohlensaurem Ammon fein zerrieben, diese Mischung mit ganz koncentrirter Ammoniakflüssigkeit zum dicken Brei angerührt und zwölf Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde das gebildete Chlorammonium mit kaltem Wasser ausgewaschen, abfiltrirt, und das trockene Anisamid aus absolutem Alkohol umkristallisirt. Auf diese Weise konnte die beste Ausbeute erhalten werden und zwar 70% der Theorie an Anisamid.

Das Anisamid ist zuerst von Cahours[1]) erhalten worden, Henry[2]) giebt seinen Schmelzpunkt zu 137 bis

[1]) Annalen. Chem. Pharm. **70.** 47.

[2]) Berichte II, 666.

138° an. Im Gegensatz hierzu habe ich bei den verschiedensten Präparaten stets den Schmelzpunkt 161 bis 162 (unkorr.) gefunden. Um ganz sicher zu sein, dass ich das Amid wirklich in Händen hatte, wurde es analysirt.

0,2572 gr. gaben 21,6 ccm. N. bei 21° und 745 mm.
0,2983 gr. „ 0,6910 CO_2 und 0,1610 H_2O.

	Gefunden.	Berechn. für $C_8H_9O_2N$.
N.	9,37	9,27%
C.	63,18	63,57%
H.	6,00	5,96%

Aus dem Anisamid erhielt ich das Silbersalz wie beim Benzamid, nur wurde das Amid in 30% Alkohol gelöst, da dasselbe in reinem Wasser zu schwer löslich ist. Das erhaltene weisse Salz wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet:

0,1540 gr. gaben 0,0645 Ag

Gefunden.	Berechn. für $C_8H_8O_2NAg$
Ag. 44,88	44,86%

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Anisamidsilber.

Wie beim Benzamidsilber beschrieben wurde das Anisamidsilber mit trockenem Schwefelwasserstoff unter Aether zersetzt. Aus dem Filtrat wurde direkt reines Anisamid erhalten.

Einwirkung von Jodaethyl auf Anisamidsilber.

Das fein zerriebene und scharf getrocknete Silbersalz wurde mit der mehrfachen Menge Jodaethyl übergossen und auf 40° erwärmt. Nach einigen Tagen wurde

mit trockenem Aether verdünnt, filtrirt, und wie beim Benzamid beschrieben mit aetherischer Salzsäure der salzsaure Anisimidoaethylaether isolirt. Derselbe konnte durch Lösen in absolutem Alkohol und Wiederfällen mit Aether gereinigt werden.

Anisimidoaethylaether.

$$C_6H_4(OCH_3)$$

$$C-OC_2H_5$$

$$NH.$$

Aus dem salzsauren Anisimidoaethylaether erhält man den freien Aether durch vorsichtiges Zersetzen mit Natronlauge. 4,32 gr. vom salzsauren Aether zersetzte ich in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge 0,8 gr. Aetznatron unter guter Kühlung. Das abgeschiedene Oel wurde sofort mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet, im Vacuum vorsichtig eingedampft und bei ganz niedrigem Druck destillirt. Der freie Aether geht dann bei 165° unzersetzt über, und beim längeren Stehen erstarrt das Destillat zu langen farblosen Nadeln. Ich erhielt 2 gr., gleich 50% der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz noch flüssig in Glaskugeln eingeschmolzen.

0,1953 gr. gaben 14,45 ccm. N. von 17° bei 739 mm.
0,2431 gr. „ 0,6000 gr. CO_2 und 0,1989 H_2O.

	Gefunden	Berechn. für $C_{10}H_{13}O_2N$.
C	67,3	67,0%
H	7,35	7,26%
N	8,3	7,8%

Der freie Anisimidoaethylaether schmilzt über 30° zu einer dicken farblosen Flüssigkeit. Er kann nur im

Vacuum unzersetzt destillirt werden. Er ist in Aether und Alkohol löslich, sinkt in kaltem Wasser als schweres Oel unter und löst sich beim Kochen unter Zersetzung.

Salzsaurer Anisimidoaethylaether.

Das Hydrochlorat des Aethers bildet, durch aetherische Salzsäure abgeschieden, ein schnell kristallinisch erstarrendes Oel. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 130° schmilzt es unter Rückbildung von Anisamid, das wieder erstarrt und dann bei 161° schmilzt.

0,1530 gr. gaben 0,1025 AgCl. = 16,57 % Cl.
0,1948 „ „ 11,41 ccm. N von 18° bei 751 mm.
0,1335 „ „ 0,2730 CO_2 und 0,0792 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2NHCl$.
Cl.	16,57	16,48 %
N	6,68	6,50 %
C	55,77	55,68 %
H	6,59	6,50 %

Oxalsaurer Anisimidoaethylaether.

Wird die aetherische Lösung des freien Imidoaethers mit alkoholischer Oxalsäure versetzt, so fällt sofort das Oxalat in weissen, sehr leichten, spitzen Nadeln aus. Dasselbe zeigt, einerlei ob Oxalsäure oder Aether im Ueberschuss vorhanden, die Zusammensetzung des sauren Salzes:

$$(C_{10}H_{13}O_2N)C_2H_2O_4.$$

0,1534 gr. gaben 7,2 ccm N von 17° bei 737 mm.
0,2293 „ „ 10,4 „ N „ 20° „ 767 „
0,1382 „ „ 0,2725 CO_2 und 0,0662 H_2O.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
N	5,27	5,24	5,20%
C	53,77		53,53%
H	5,32		5,57%

Das oxalsaure Salz ist sehr beständig, bis 100° erwärmt verändert es sich nicht, es schmilzt bei 136°. In Wasser und Alkohol ist es löslich aber unlöslich in Aether.

Platindoppelsalz des Anisimidoaethylaethers.

Eine koncentrirte wässerige Lösung des salzsauren Anisimidoaethylaethers wurde mit der fünf- bis sechsfachen Menge Platinchlorid in koncentrirter wässeriger Lösung versetzt. Sofort scheidet sich das Platindoppelsalz in gelben Nadeln aus.

0,5520 gr. gaben 0,1452 Pt.

Gefunden	Berechn. für $(C_{10}H_{14}O_2NCl.)_2PtCl_4$
Pt. 24,9	25,6%

Das Salz ist in heissem Wasser löslich, zersetzt sich aber dabei zum Theil. In heissem Alkohol löst es sich ziemlich schwer.

Anisamidin.

$$C_6H_4(OCH_3)$$
$$|$$
$$C—NH_2$$
$$\backslash$$
$$NH.$$

Der fein gepulverte salzsaure Anisimidoaethylaether wird nach der Methode von Pinner[1]) mit der mehrfachen

[1]) Berichte XVI, 1647.

Menge alkoholischem Ammoniak übergossen, eine Stunde auf 30° erwärmt und vom gebildeten Salmiak abfiltrirt, das Filtrat wird im Vacuum vorsichtig verdunstet bis der Rückstand kristallinisch erstarrt. Dieser wird mit Aether gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisirt. So erhält man 50% der theoretischen Menge Anisamidin als salzsaures Salz.

0,1986 gr. gaben 25,3 ccm N. von 16° bei 760 mm.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2HCl$.
N. 14,85	15,01%

Das salzsaure Anisamidin ist ein weisser kristallinischer Körper, der sich in Wasser und Alkohol leicht, wenig in Aether löst. Bei 220° beginnt es sich zu zersetzen.

Wird eine koncentrirte wässerige Lösung des salzsauren Amidins mit koncentrirter Natronlauge versetzt, so scheidet sich das freie Amidin als weisser kristallinischer Körper ab. Derselbe lässt sich durch viel Aether aufnehmen. Bei vorsichtigem Verdunsten des Letzteren bleibt eine weisse, an der Luft zerfliessliche Kristallmasse zurück, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in wasserhaltigem Aether schwer, in trockenem Aether gar nicht löst. Die wässerige Lösung des Körpers reagirt stark alkalisch, durch Natronlauge tritt sofort kristallinische Fällung ein.

0,1859 gr. gaben 29,1 ccm N. von 15° bei 752 mm

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$
N 18,13	18,66%

Platindoppelsalz des Anisamidin.

Aus der koncentrirt wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Platinchlorid gelbe Nadeln, welche aus heissem Wasser umkristallisirt werden können.

0,0295 gr. gaben 0,0080 Pt.
0,4051 „ „ 0,1106 Pt.

	Gefunden		Ber. für $(C_8H_{10}ON_2Cl)_2PtCl_4$
	I	II	
Pt.	27,1	27,3	27,6 %

m. Nitrobenzamidsilber.

Aus dem m. Nitrobenzoylchlorid wurde durch Ammoniak das Amid erhalten nach der Methode von Reichenbach und Beilstein[1]. Dasselbe wurde aus Wasser umkristallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 145° und ergab den richtigen Stickstoffgehalt.

0,3460 gr. gaben 49,9 ccm N. von 15° bei 755 mm.

	Gefunden	Berechn. für $C_7H_6O_3N_2$
N	16,77	16,86 %

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das Amid in verdünntem Alkohol gelöst und, wie vorher beim Benzamid und Anisamid beschrieben, mit Silbernitrat und Natronlauge das Silbersalz gefällt. Man erhält einen weissen schleimigen Niederschlag, der nur mit äusserster Mühe und grösstem Zeitaufwand abfiltrirt und ausgewaschen werden konnte. Dabei tritt stets eine geringe Zersetzung ein, sodass die Silberbestimmung keine scharfen Zahlen liefert.

	Gefunden			Ber. für $C_7H_5N_2O_3Ag$
	I	II	III	
Ag	40,54	40,2	40,09	39.56 %.

Einwirkung von Jodaethyl auf m. Nitrobenzamidsilber.

Das trockene, fein gepulverte Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodaethyl unter häufigem Umschütteln

[1]) Annal. 132 141.

mehrere Tage auf 50° erwärmt, dann wird mit Aether verdünnt, filtrirt und mit aetherischer Salzsäure gefällt. Der salzsaure m. Nitrobenzimidoaethylaether fällt als weisse, nicht deutlich kristallinische Masse aus, welche abfiltrirt, mit Aether gewaschen, im Exsiccator zu einer hornartigen Masse eintrocknet. Von diesem Produkt erhielt ich 90% der theoretischen Menge. Zur Analyse wurde der salzsaure Aether in wenig Alkohol gelöst und nochmal mit Aether gefällt.

0,0868 gr. gaben 9,1 ccm N. von 20° bei 755 mm.
0,2070 gr. „ 0,0314 Cl.

	Gefunden	Berechn. für $C_9H_{11}N_2O_3Cl$.
N	11,93	12,14%
Cl.	15,16	15,40%

Der salzsaure m. Nitrobenzimidoaether ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung zeigt beim Erwärmen ein eigenthümliches Verhalten, sie trübt sich unter Ausscheidung eines Oeles, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt und reiner m. Nitrobenzoesäure-Aethylester ist. Derselbe entsteht glatt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4(NO_2) \\ | \\ C-OC_2H_5 + H_2O = \\ NH\ HCl. \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4(NO_2) \\ | \\ COOC_2H_5 + NH_4Cl. \end{array}$$

Der Ester wurde abfiltrirt, aus Alkohol umkristallisirt und sein Schmelzpunkt bestimmt. Denselben fand ich zu 43°, während E. Kopp[1]) denselben zu 47°, und Chancel[2]) zu 42° angiebt. Zur Sicherheit wurde von dem erhaltenen Ester eine Verbrennung gemacht:

[1]) Jahresberichte 1847—48 737.
[2]) Annalen **72** 275.

0,2092 gr. gaben 0,4266 CO_2 und 0,0561 H_2O.

	Gefunden	Berechn. für $C_9H_9NO_4$.
C	55,61	55,38%
H	4,57	4,61%

Das Filtrat vom m. Nitrobenzoesäure-Aethylester wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Platinchlorid versetzt und abgedampft. Dabei scheidet sich Platinsalmiak in wohlausgebildeten Kristallen aus.

m. Nitrobenzimidoaethylaether.

Wird das salzsaure Salz des Aethers in kaltem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron versetzt, so fällt ein dickes Oel aus, welches sofort mit Aether aufgenommen wurde. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum ein gelbliches dickflüssiges Oel, welches nicht zum Kristallisiren gebracht werden konnte. Ich versuchte daher, aus demselben Salze darzustellen, jedoch trat dabei meist eine Zersetzung in Ammoniaksalz ein. Nur das saure oxalsaure Salz war zu erlangen, indem man eine Lösung des Oeles in Aether mit überschüssiger alkoholischer Oxalsäure versetzte. Nach kurzer Zeit kristallisirt das saure oxalsaure Salz des m. Nitrobenzimidoaethers in wohlausgebildeten Kristallen aus. Dasselbe zur Reinigung umzukristallisiren war nicht ausführbar, da es sich schon beim gelinden Erwärmen seiner Lösung zersetzt. Es musste daher das direkt gefällte Salz zur Analyse verwandt werden.

. 0,1402 gr. gaben 11,9 ccm N. von 20° bei 753 mm.

0,0801 „ „ 0,3500 CO_2 und 0,2042 H_2O.

Gefunden	Berechn. für $C_{11}H_{12}N_2O_7$
N 9,62	9,86 %
C 46,74	46,48 %
H 4,35	4,22 %

Das Salz schmilzt bei 132° unter Zersetzung.

Verhalten des m. Nitrobenzimidoaethers gegen Pikrinsäure.

Löst man m. Nitrobenzimidoaether in Alkohol und setzt die berechnete Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zu, so scheidet sich ein gelbes Oel ab, das in reinem Alkohol löslich ist und durch Aether wieder gefällt wird. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur kristallisirt das Oel. Die Kristalle wurden abfiltrirt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Eine Stickstoffbestimmung zeigte die vollkommene Zersetzung in pikrinsaures Ammon.

0,0865 gr. gaben 17,2 ccm N. von 18° bei 751 mm.

Gefunden	Ber. für das Pikrat des Imidoaethers 16,5 %
N 22,69	„ „ „ „ „ Ammons 22,76 %

m. Nitrobenzamidin.

Der salzsaure Benzimidoaether wurde wieder nach der Methode Pinners in das Amidin übergeführt, indem der fein zerriebene salzsaure Aether mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit behandelt wurde. Das Filtrat vom gebildeten Salmiak hinterlässt beim Verdunsten eine weisse Kristallmasse, die nach dem Waschen mit Aether, in Alkohol gelöst und mit Aether wiedergefällt wird. Das Amidin scheidet sich dann in weissen, kleinen Tafeln als salzsaures Salz aus. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, ziemlich löslich in Alkohol aber unlöslich in Aether. Es schmilzt bei 240°.

0,0906 gr. gaben 16 ccm N. von 12° bei 754 mm.
0,2083 gr. „ 0,3213 CO_2 und 0,0770 H_2O.
0,2825 gr. „ 0,1998 AgCl = 0,0494 Cl.

	Gefunden	Berechn. für $C_7H_7N_3O_2HCl$.
N	20,84	20,79%
C	42,07	41,68%
H	4,10	3,97%
Cl.	17,5	17,6%

Wird die alkoholische Lösung des salzsauren m. Nitrobenzamidins mit Platinchlorid versetzt und Aether zugefügt, so fällt das Platindoppelsalz des Amidins in schwach gelben, schillernden Blättchen aus.

In wässeriger Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, liefert das salzsaure m. Nitrobenzamidin das freie Amidin, welches in koncentrirtem Alkali unlöslich, sich als Oel abscheidet, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Durch viel Aether kann es aufgenommen werden und bleibt beim Verdunsten desselben als farblose, nicht deutlich kristallinische Masse zurück, welche sich in Wasser leicht löst, und stark alkalisch reagirt.

Versuche mit Acetamid, Phenylacetamid, Malonamid und Oxalamid.

Acetamid gab mit der berechneten Menge Silbernitrat und einigen Tropfen Natronlauge versetzt, sofort eine braune Fällung von Silberoxyd, welche auch bei längerem Stehen sich nicht veränderte.

Phenylacetamid ist in Wasser fast unlöslich und konnte somit auf die gebräuchliche Weise nicht in das Silbersalz übergeführt werden. Alkohol als Lösungsmittel wirkt sehr rasch zersetzend auf das sich bildende

Phenylacetamidsilber ein. Auch Kochen des Amides mit Silberoxyd in Benzol war erfolglos.

Ebenso resultatlos verliefen die Versuche mit Malonsäure- und Oxalsäure-Amid.

Chloracetamidsilber.

Durch Behandlung von Chloracetylamid in wässeriger Lösung mit Silbernitrat und Natronlauge erhielt ich das Silbersalz des Chloracetamides.

0,5883 gr. gaben 0,3176 Ag.

	Gefunden	Berechn. für $C_2H_3ClNOAg$.
Ag.	53,98	53,86 %

Das Silbersalz wurde fein gepulvert und getrocknet mit Jodaethyl längere Zeit bei 40° behandelt. Mit aetherischer Salzsäure erhielt ich eine reichliche Fällung, die zum grössten Theil aus Chlorammonium bestand, und es gelang auf keine Weise den gewünschten Aether rein zu erhalten.

Einwirkung von Jod auf Quecksilberacetamid.

Das Quecksilberacetamid wurde von Markownikow[1] als weisser, kristallinischer Körper erhalten, durch Kochen einer neutralen wässerigen Lösung von Acetamid mit Quecksilberoxyd. Wird dieses Salz in Aether suspendirt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod verrieben, dann das überschüssige Jod mit Aether ausgewaschen, so bleibt ein ziegelrothes Pulver zurück, dessen Stickstoffgehalt annähernd der Formel:

$$C_4H_8O_2N_2HgJ_2$$

entspricht.

[1]) Jahresberichte **1863** 325.

0,5293 gr. gaben 23,3 ccm N. von 14° bei 756 mm.
0,4841 „ „ 22,1 „ N. „ 14° „ 751 „

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
N	5,15	5,30	4,91%.

Wird dieses Rohprodukt mit Alkohol gekocht, so löst es sich unter Zurücklassung geringer Mengen eines rothen Körpers (wohl HgJ_2) auf. Beim Erkalten scheidet sich ein Oel ab, das durch Aether schnell zum Erstarren gebracht wird. Nach dem Trocknen bildet es ein gelbes, kristallinisches Pulver, welches nun scharf den für obige Formel berechneten Stickstoffgehalt zeigte.

0,3545 gr. gaben 14,9 ccm N. von 12° bei 752 mm.

	Gefunden	Berechnet
N	4,93%	4,91%

Dieses Jodadditionsprodukt vom Acetamid-Quecksilber löst sich in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser etwas, in Benzol garnicht. Mit verdünnter Salzsäure übergossen wird es schon in der Kälte unter Jodabscheidung zersetzt, während andere verdünnte Säuren ohne Einwirkung auf dasselbe sind. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und Bildung eines rothen Sublimats.

Einwirkung von Jod auf Quecksilberbenzamid.

Benzamid-Quecksilber wird, wie beim Acetamid-Quecksilber beschrieben, mit Jod behandelt. Auch hier entsteht ein röthliches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen, wie auch beim Behandeln mit Salzsäure dasselbe Verhalten zeigt, wie das Jod-

acetamid-Quecksilber. Dem Stickstoffgehalt nach hat das Salz die Form:

$$(C_7H_5(NH)O)_2HgJ_2$$

0,3753 gr. gaben 13,6 ccm N. von 16° bei 757 mm.

	Gefunden	Berechnet
N	4,20	4,03%

Wird die rothgefärbte Verbindung mit wenig Alkohol zum Sieden erhitzt, so entfärbt sie sich plötzlich und löst sich dann auf. Aus der schwachgelben filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein weisses Pulver in mikroskopischen spitzen Nadeln ab, dessen Stickstoffgehalt auf die Formel:

$$C_7H_5(NH)OHgJ \text{ deutet.}$$

0,5030 gr. gaben 14,15 ccm N. von 16° bei 734 mm.
0,6032 „ „ 16,7 „ N. „ 15° „ 756 „.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
N	3,16	3,22	3,13%

Die Bildung eines solchen Körpers müsste nach der Gleichung:

$$(C_7H_5(NH)O)_2HgJ_2 = C_7H_5(NH)OHgJ + C_7H_6OJ$$

vor sich gehen.

Das weisse Salz schmilzt bei 194° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. In Wasser ist es nicht löslich, beim Kochen tritt Zersetzung ein. Gegen kalte, verdünnte Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure ist es beständig. Von Letzterer wird es sofort unter Jodausscheidung zersetzt.

Der sich bei der Einwirkung von heissem Alkohol auf das rothe Benzamid-Quecksilberjod bildende zweite

Körper sollte sich in der alkoholischen Mutterlauge befinden. Dieselbe wurde daher eingedampft, und der Rückstand mit Aether extrahirt. Es wurde ein quecksilberfreier, jodhaltiger Körper aufgenommen, der sich jedoch schon beim Verdunsten des Aethers im Vakuum unter Jod-Abscheidung theilweise zersetzte, sodass derselbe nicht im reinen Zustand erhalten werden konnte.

Einwirkung von Jod auf Harnstoffsilber.

Das Harnstoffsilber, erhalten durch Fällen einer Lösung von Harnstoff und Silbernitrat in Wasser durch Natronlauge hat nach den Untersuchungen von Mulder[1]) die Zusammensetzung:

$$CO\begin{cases} NHAg. \\ NHAg. \end{cases}$$

Wird diese Verbindung mit Jod trocken zusammengerieben, so tritt Verpuffung unter Bildung von Jodsilber ein. Wird dagegen die Einwirkung des Jods wie beim Acetamid-Quecksilber unter Aether vorgenommen, so werden zwei Atome Jod addiert, und es entsteht eine schwach grünliche Masse, welche ausserordentlich lichtempfindlich ist und sich rasch tief dunkel färbt, ohne dass durch Aether Jod ausgezogen werden könnte.

0,7077 gr.	gaben	0,3409 J.						
1,5223 gr.	„	57,8 ccm	N.	von	18°	bei	743	mm.
0,4200 gr.	„	15,1 „	N.	„	16°	„	749	„
0,4693 gr.	„	19,47 „	N.	„	17°	„	746	„

[1]) Berichte VI 1019.

	Gefunden			Berechn. für $CON_2H_2Ag_2J_2$
	I	II	III	
N	4,28	4,27	4,72	5,30%
J		48,17		48,11%

Das Harnstoffsilberjod verpufft schon bei schwachem Erwärmen unter Bildung von Jodsilber. Verdünnte Salzsäure scheidet Jod aus. Mit Alkohol erwärmt wird das Salz unter heftiger Reaktion in gelbes Jodsilber umgewandelt, daneben entsteht Harnstoff, während der Alkohol theilweise zu Aldehyd oxidirt wird.